

012716597 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-522709/ 199944

Manufacture of water-soluble polymer used as coagulant, chemical agent - involves polymerizing in a container whose bottom portion is cooled by water or air-cooling system while top portion containing transparency film is cooled by air-cooling system

Patent Assignee: DIAFLOC CO LTD (DIAF-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 11228609	A	19990824	JP 9827627	A	19980209	199944 B
-------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9827627 A 19980209

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 11228609	A	7	C08F-002/48		
-------------	---	---	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP.11228609 A

NOVELTY - Aqueous solution of water-soluble monomer (5) containing a photoinitiator is poured in a container (1) of depth 50 mm or less. The surface of the water-soluble monomer solution is coated with a transparency film (6) and polymerized by irradiating visible light or ultraviolet rays. The bottom part of the container is cooled by water or air cooling system while the top of the transparency film is cooled by air cooling system.

USE -The polymer is used as coagulant for sewage, waste water treatment, as chemical agent for paper manufacture and petroleum recovery.

ADVANTAGE - Cooling efficiency is improved, thereby enhancing productivity and quality of water-soluble polymer.

DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows sectional view of apparatus for manufacturing water-soluble polymer. (1) Container; (5) Aqueous solution of water-soluble monomer; (6) Transparency film.

Dwg. 1/1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228609

(43)公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 2/48

C 0 8 F 2/48

20/06

20/06

20/34

20/34

20/38

20/38

20/56

20/56

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-27627

(22)出願日 平成10年(1998) 2月9日

(71)出願人 000109071

ダイヤブロック株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 小花 幸生

千葉県野田市ニッ塚138-1 ダイヤブロ

ック株式会社技術開発センター内

(72)発明者 小林 孝行

富山県富山市海岸通3 ダイヤブロック株

式会社富山工場内

(72)発明者 秋本 昌宏

富山県富山市海岸通3 ダイヤブロック株

式会社富山工場内

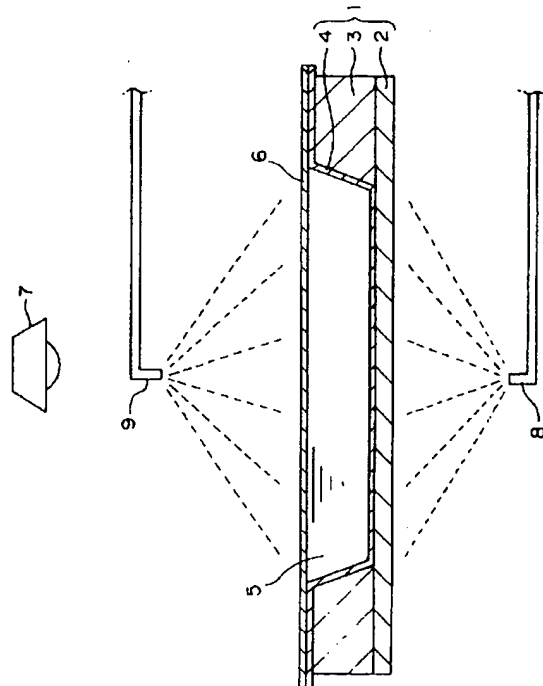
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外9名)

(54)【発明の名称】 水溶性重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の方法に比べて生産性および品質が向上した水溶性重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 光重合開始剤を含む水溶性単量体水溶液5を、深さ50mm以下の容器1中に注ぎ、この水溶性単量体水溶液5の表面を光透過性フィルム6で覆い、この光透過性フィルム6上面より可視光または紫外線を照射し、上記水溶性単量体を重合させる水溶性重合体の製造方法において、上記容器1の底部を水冷方式または空冷方式で冷却すると同時に、上記光透過性フィルム6の上面を空冷方式で冷却する方法を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光重合開始剤を含む水溶性単量体水溶液を、深さ50mm以下の容器中に注ぎ、この単量体水溶液の表面を光透過性フィルムで覆い、この光透過性フィルム上面より可視光または紫外線を照射し、上記水溶性単量体を重合させる水溶性重合体の製造方法であって、上記容器の底部が、水冷方式または空冷方式で冷却され、

上記光透過性フィルムの上面が、空冷方式で冷却されることを特徴とする水溶性重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合による水溶性重合体の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カチオン系、ノニオン系、アニオン系の水溶性重合体は、下水や廃水処理のための凝集剤、製紙用薬剤、石油回収用薬剤などの用途で広く用いられ、産業上重要な位置を占めている。これら水溶性重合体の製造方法としては、水溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、沈殿重合法等といった多種の方法が用いられており、中でも水溶液重合法が最も一般的に用いられている。

【0003】水溶液重合を用いた工業的な製造方法の一例としては、底の浅い平坦な容器に光重合開始剤を含む水溶性単量体水溶液を注ぎ、この水溶性単量体水溶液の表面を窒素ガス、光透過性フィルム等でシールし、上面より可視光または紫外線を照射し、上記水溶性単量体を重合させてシート状の水溶性重合体を製造する方法が、特公昭55-12445号公報、特公平3-26205号公報、特公平3-65821号公報、特公平6-804号公報に開示されている。

【0004】しかしながら、上記の製造方法では、容器の底部のみを冷却して発生する重合熱を除去しているため、発生する重合熱の除去能力にはおのずと限界があった。そのため、分子量の比較的高い水溶性重合体を製造する場合には、重合系が高温とならないように、水溶性単量体の濃度を下げ、重合速度を遅くするなどの対処をせざるを得なかった。そのため、水溶性重合体の製造や乾燥に時間がかかるなどといった生産性の低下の問題や、水溶性重合体中に残存する未反応の水溶性単量体が増えるなどの品質上の問題が生じていた。特にアクリルアミド、アクリル酸などの分子量の小さい水溶性単量体を用いた場合、これらの問題が顕著に現れる。

【0005】また、容器の底部のみを冷却しているの、容器の底部と上部との間に温度差が生じ、重合の進行にムラが生じる。その結果、製造された水溶性重合体の分子量にムラが生じるという品質上の問題もあった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明におけ

る課題は、従来より品質が向上した水溶性重合体を生産性よく製造する方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、光重合開始剤を含む水溶性単量体水溶液を、深さ50mm以下の容器中に注ぎ、この水溶性単量体水溶液の表面を光透過性フィルムで覆い、この光透過性フィルム上面より可視光または紫外線を照射し、上記水溶性単量体を重合させる水溶性重合体の製造方法において、上記容器の底部を水冷方式または空冷方式で冷却すると同時に、上記光透過性フィルムの上面を空冷方式で冷却する方法を用いることにより解決される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の水溶性重合体の製造方法を詳しく説明する。まず、原料の水溶性単量体の水溶液を調製し、この水溶性単量体水溶液に、光重合開始剤と、必要に応じて添加剤を添加する。この光重合開始剤を含む水溶性単量体水溶液に窒素ガスなどの不活性ガスを吹き込んで酸素を追い出したのち、深さ50mm以下の容器中に注ぎ、水溶性単量体水溶液の表面を光透過性フィルムで覆う。ついで、容器の底部を水冷方式または空冷方式で冷却すると同時に、光透過性フィルムの上面を空冷方式で冷却しながら、光透過性フィルム上面より可視光または紫外線を照射し、水溶性単量体を重合させることにより水溶性重合体を得られる。

【0009】本発明で用いられる水溶性単量体としては、例えば、水溶性カチオン系単量体、水溶性ノニオン系単量体、水溶性アニオン系単量体などが挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0010】上記水溶性カチオン系単量体としては、例えば、第3級アミンの塩、第4級アンモニウム塩などが挙げられる。第3級アミンの塩としては、例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の第3級アミンを塩酸、硫酸等の酸で中和することにより得られる塩が挙げられる。具体的には、ジメチルアミノエチルメタクリレートの硫酸塩(DMZ)などが用いられる。

【0011】第4級アンモニウム塩としては、例えば、ジメチルジアルルアンモニウム塩、ジエチルジアルルアンモニウム塩などが挙げられ、また、上記第3級アミンをメチルクロライド、メチルブロマイド、メチルヨード等のハロゲン化アルキル、ジメチル硫酸などで4級化して得られる塩を用いることもできる。具体的には、ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4級塩(DMC)、ジメチルアミノエチルアクリレートのメチルクロライド4級塩(DME)、ジメチルアミノエチルメタクリレートのベンジルクロライド4級塩

(DML)、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライド4級塩(DPAC)などが用いられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0012】上記水溶性ノニオン系単量体としては、例えば、アクリルアミド(AAm)、メタクリルアミド(MAAm)などが挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0013】上記水溶性アニオン系単量体としては、例えば、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、2-アクリルアミド-2-メチル-プロピオスルホン酸(AMPS)などが挙げられる。これらは必要に応じて単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0014】これら水溶性単量体の濃度は、重合系の均一性を保持する範囲であればよく、特に限定されるものではないが、生産コストの点を考慮した場合、濃度は高くすることが好ましい。これは、水溶性単量体の濃度が低い場合には、乾燥コストが高くなり、また、水溶性重合体の製造に長時間を要するからである。一方、水溶性単量体の濃度を高くしすぎると、高分子量の水溶性重合体を得られにくくなる。したがって、水溶液中の水溶性単量体の濃度は、水溶性重合体に要求される物性や生産条件等を考慮して、実験的に決定されることが好ましい。

【0015】本発明で用いられる光重合開始剤としては、一般に公知である光重合開始剤であればよく、その代表例としては、ベンゼイン、ベンゼインアルキルエーテル、アントラキノン誘導体、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。光重合開始剤の量は、水溶性単量体の水溶液に対して、10~2000ppmの範囲とされることが好ましい。光重合開始剤の量が、10ppm以下では、光重合開始剤としての効果が不十分であり、2000ppmを越えると、高分子量の水溶性重合体を得にくくなるので好ましくない。

【0016】また、添加剤としては、例えば、連鎖移動剤、界面活性剤などが挙げられる。上記連鎖移動剤は、得られる水溶性重合体の重合度を調節するために、水溶性単量体の水溶液に対して2~2000ppmの範囲で添加される。連鎖移動剤としては、例えば、酸性または中性の条件下で重合する場合、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、亜リン酸、次亜リン酸等が挙げられ、中性またはアルカリ性の条件下で重合する場合、これらのナトリウム塩等が挙げられる。

【0017】上記界面活性剤は、得られる水溶性重合体の容器またはフィルムからの剥離性を良くするために添加される。水溶性重合体がかチオン系あるいは両性系の場合、かチオン系あるいはノニオン系の界面活性剤を

用いる。水溶性重合体があニオン系あるいはノニオン系の場合は、アニオン系あるいはノニオン系の界面活性剤を用いる。

【0018】上記かチオン系界面活性剤としては、例えば、テトラアルキル第4級アンモニウム塩、トリアルキルベンジル第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルキノリニウム塩などが挙げられる。上記アニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカリナフタレンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などが挙げられる。上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【0019】界面活性剤の添加量は、特に限定されないが、例えば、水溶性単量体水溶液の重量に対して0.01~2重量%の範囲とされる。添加量が、0.01重量%未満では、効果が不十分であり、また、2重量%を越えて使用しても効果の増加が認められず、コストの点で好ましくない。

【0020】本発明で用いられる容器としては、特に限定はされないが、例えば、上方に開口した箱形の容器、エンドレスベルトの両側に堰を設けた連続製造装置など、水溶性重合体の製造に通常用いられている容器が挙げられる。また、容器の深さは、50mm以下とされることが好ましい。容器の深さが50mmを越えると、重合熱の除去が困難となり、また容器の上部と底部で入射する可視光または紫外線量に差が生じ、重合の進行にムラを生じるので好ましくない。

【0021】通常、上記容器内の底面には、製造された水溶性重合体の容器からの剥離性をよくするために、フィルムなどを敷く。このようなフィルムは、水溶性重合体に対して非粘着性であり、容器内底面の反射光を利用して効率よく重合を行わせるために、光透過性が良好なものが好ましい。このようなフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)、ナイロン、ポリプロピレン等のフィルムなどが挙げられる。さらに、耐熱性および強度の点から、10~50 $\mu$ mのPETフィルムが特に好ましい。

【0022】本発明において、水溶性単量体の表面を覆う光透過性フィルムとしては、酸素透過性が低く、耐熱性のあるものが好ましく、例えば、PET、ナイロン等のフィルムで片面に酸素透過性の低いポリ塩化ビニリデン等を塗布したフィルム等が挙げられる。このフィルムの厚さは、使用する水溶性単量体の種類、フィルムの材質等によって設定されるものであり、特に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニリデンを塗布したPETフィルムの場合、通常、5~25 $\mu$ mの範囲である。厚さが5 $\mu$ m以下では、強度が不十分であり、25 $\mu$ m以上で

は強度過剰でコスト高となり好ましくない。

【0023】本発明で用いられる容器底部の冷却方法としては、例えば、上記容器の下部方向からノズルを使用して水を吹き付けて冷却する方法、上記容器底部に接するように水を流して冷却する方法、上記容器の下部方向からノズルを使用して空気を吹き付けて冷却する方法、送風ファンを使用して冷却する方法などが挙げられる。

【0024】また、光透過性フィルム上面の冷却方法としては、例えば、ノズルから空気を吹き付けて冷却する方法、送風ファンを使用して冷却する方法などが挙げられる。中でも、ノズルから空気を吹き付けて冷却する方法が、光透過性フィルム上面より照射される可視光または紫外線を遮る面積が小さい点で好ましい。

【0025】本発明で用いられる可視光または紫外線としては、光重合開始剤との組み合わせにより選定されるものであるが、水溶性単量体の吸収波長、光量子エネルギー等を考慮して、300～500nmの波長のものが好ましい。また、光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、蛍光ケミカルランプなどが挙げられる。

【0026】このような水溶性樹脂の製造方法にあつては、容器の底部を水冷方式または空冷方式で冷却すると同時に、光透過性フィルムの上面を空冷方式で冷却することにより、冷却効率を向上させることができるので、重合速度および水溶性単量体の濃度を従来の方法に比べ上げることができる。そのため、水溶性重合体の製造時間や乾燥時間が短縮され、また、水溶性重合体中に残存する未反応の水溶性単量体が減少し、かつ高分子量の水溶性重合体を得られる。また、重合中における容器上部と底部との温度差が小さくなるので、分子量のムラの少ない水溶性重合体を得ることが可能となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例を示して、本発明をさらに詳しく説明する。ここで、「％」は「重量％」を示す。また、得られた水溶性重合体の物性の測定は、以下に示す方法を用いて行った。

・塩水中0.5％溶液粘度(0.5％ $\eta$ s)

水溶性重合体乾燥粉末の0.5％水溶液を500ml調整し、これに5.85gの食塩を添加し、溶解させたのち、B型粘度計を用い、ローター回転数6r.p.mで溶液の粘度を測定した。

・残存アクリルアミド(RAAm)

水溶性重合体乾燥粉末3gを抽出溶媒30mlで24時間振盪抽出し、クロモソルブ101のカラム(3mm $\phi$ ×1m)を用いて、170℃でのガスクロマトグラフでアクリルアミド(AAm)を定量し、結果は乾燥粉末中の残存アクリルアミドの重量％で示した。抽出溶媒としては、容積比としてメタノール/水=80/20の混合液を用いた。

【0028】(実施例1)濃度80％のジメチルアミノエチルアクリレート(メチルクロライド4級塩(以下D

MEと記す)水溶液500gと、濃度50％のアクリルアミド(以下AAmと記す)水溶液240gと、純水560gを用意した。これら溶液に、光重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン100ppm、添加剤として、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩50ppm、連鎖移動剤として、亜リン酸155ppmとなるように、それぞれ添加し、さらにカチオン系界面活性剤としてサニゾールB-50(花王(株)製)をそれぞれの溶液に0.1％となるように添加した。これら溶液を17℃にして、攪拌しながら20％の硫酸でpHを4.5 $\pm$ 0.1に調整し、窒素ガスを6l/minで30分間吹き込んだ。

【0029】ついで、これら溶液を、図1に示すような容器1に注ぎ込んだ。この容器1は、ステンレス板2上に、底面が23cm×23cmとなるように、断面が上辺40mm、下辺45mm、高さ20mmの台形のゴム棒で堰3を作り、その内側に16 $\mu$ mのPETフィルム4を敷いたものである。また、用意された溶液を容器1に注いだときの水溶性単量体水溶液5の濃度は40％である。容器1に注がれた水溶性単量体水溶液5の表面を、PETフィルムにポリ塩化ビニリデンを塗布した厚さ16 $\mu$ mの光透過性フィルム6(PETフィルム12 $\mu$ m+ポリ塩化ビニリデン4 $\mu$ m)で、PET層が水溶性単量体水溶液5に接するように覆い、水溶性単量体水溶液5と光透過性フィルム6間に残った窒素ガスの気泡を取り除いた。

【0030】次に、光透過性フィルム6上面より、三菱電機(株)製の蛍光ケミカルランプ7を用いて、水溶性単量体水溶液5の表面温度が5℃上昇する時点(Ip)までは2.0W/m<sup>2</sup>の照度で紫外線を照射し(1st照射)、Ip後は0.6W/m<sup>2</sup>の照度でピーク温度(Tp)まで照射し、Tpを示した時点(Θp)以降、さらに20分間照射を続けた(2nd照射)。

【0031】紫外線を照射する間、容器1の底部に17℃の水を噴水ノズル8より2l/minで噴霧し、容器1底部を冷却した。また、Ipから5分経過後より、光透過性フィルム6と蛍光ケミカルランプ7の間に設けられたエアノズル9から光透過性フィルム6上面に対して、風速5m/secで空気の吹き付けを開始し、光透過性フィルム6上面を冷却した。

【0032】得られた水溶性重合体を5mm×5mm×50mm程度の大きさに切断し、60℃の乾燥機中で8時間乾燥させた。乾燥後、室温まで冷却し、ワイレー粉砕器で粉砕し、乾燥粉末試料を得た。この試料の塩水中0.5％溶液粘度(0.5％ $\eta$ s)および残存アクリルアミド(RAAm)を測定した。その結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	0.5% $\eta_s$ (mPa·s)	RAAm (%)
実施例1	93	0.03
比較例1	85	0.06

【0034】(比較例1) 光透過性フィルム6上面の冷却を行わない以外は、実施例1と同様に水溶性重合体を製造し、乾燥粉末試料を得た。この試料の塩水中0.5%溶液粘度(0.5% $\eta_s$ )および残存アクリルアミド(RAAm)を測定した。その結果を表1に示す。

【0035】(実施例2、比較例2) 実施例1および比較例1と同様に水溶性重合体を製造した。得られた水溶性重合体を厚み方向に0.5cmごとにサンプリングし、表面から0.5cmまで、0.5cm~1.0cm、1.0cm~1.5cm、1.5cmから底面までの各サンプルを実施例1と同様に乾燥、粉碎して、乾燥粉末試料を得た。これら試料の塩水中0.5%溶液粘度(0.5% $\eta_s$ )および残存アクリルアミド(RAAm)を測定した。その結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

サンプリング(厚み方向)		0.5% $\eta_s$ (mPa·s)	RAAm (%)
実施例2	表面から0.5cmまで	79	0.04
	0.5cm~1.0cm	90	0.04
	1.0cm~1.5cm	99	0.03
	1.5cmから底面まで	110	0.03
比較例2	表面から0.5cmまで	65	0.07
	0.5cm~1.0cm	81	0.05
	1.0cm~1.5cm	89	0.04
	1.5cmから底面まで	118	0.03

【0037】(実施例3~5) 実施例1における水溶性単量体水溶液の濃度を、DMEとAAmの組成比を変えずに、表3に示すように変化させた以外は、実施例1と

同様に水溶性重合体を製造し、乾燥粉末を得た。この試料の塩水中0.5%溶液粘度(0.5% $\eta_s$ )および残存アクリルアミド(RAAm)を測定した。

【0038】

【表3】

		水溶性単量体 濃度(%)	0.5% $\eta_s$ (mPa·s)	RAAm (%)
実施例	1	40	93	0.03
	3	50	90	0.03
	4	60	85	0.02
	5	65	80	0.02
比較例	1	40	85	0.06
	3	50	80	0.05
	4	60	76	0.05
	5	65	(沸騰)	-

【0039】(比較例3~5) 比較例1における水溶性単量体水溶液の濃度を、DMEとAAmの組成比を変えずに、表3に示すように変化させた以外は、比較例1と同様に水溶性重合体を製造し、乾燥粉末を得た。この試料の塩水中0.5%溶液粘度(0.5% $\eta_s$ )および残存アクリルアミド(RAAm)を測定した。その結果を表3に示す。ただし、製造中に水溶性重合体水溶液が沸騰した場合は、測定は行わなかった。

【0040】(実施例6~27) 表4に示すように、水溶性単量体組成、濃度、光重合開始剤の量、水溶性単量体水溶液のpH、紫外線照射条件を変更し、水溶性重合体がアニオン系、ノニオン系の場合には、界面活性剤としてサニゾールB-50の代わりにNE560H(日本乳化剤(株)製)を使用した以外は、実施例1と同様に水溶性重合体を製造し、乾燥粉末試料を得た。この試料の塩水中溶液粘度および残存アクリルアミド(RAAm)を測定した。その結果を表4に示す。

【0041】

【表4】

実施例	単量体組成 (%)	単量体濃度 (%)	光重合開始剤 (ppm)	連鎖移動剤 <sup>*1</sup> (ppm)	pH	1st 照射 (W/m <sup>2</sup> )	2nd 照射 (W/m <sup>2</sup> )	①p (分)	Tp (℃)	0.5% η <sub>s</sub> (mPa·s)	RAAm (%)
6	DMC=100	80.0	100	0	5.0	3.0	0.5	23	56	54	0.03 <sup>*2</sup>
7	DMZ=100	70.0	30	20 (HP)	3.5	17.0	1.0	28	40	27	0.06 <sup>*2</sup>
8	AAm/DME=10/90	65.0	20	100 (FA)	4.5	3.0	0.7	13	51	91	0.02
9	AAm/DME=20/80	60.0	20	185 (FA)	4.5	5.0	0.5	12	53	66	0.06
10	AAm/DMC/DME=20/10/70	68.5	100	45 (HP)	4.5	3.0	0.5	11	62	29	0.03
11	AAm/DME=27/73	68.5	35	400 (FA)	4.5	3.0	2.0	11	60	33	0.06
12	AAm/DME=35/65	66.0	35	64 (HP)	4.5	3.0	1.7	10	66	41	0.05
13	AAm/DME=60/40	56.0	40	340 (FA)	4.5	17.0	0.7	9	68	82	0.07
14	AAm/DME=93/7	36.0	100	17 (HP)	4.5	4.5	0.5	12	59	118	0.06
15	AAm/DPAC=75/25	35.0	100	30 (HP)	3.5	5.0	2.0	11	48	52	0.08
16	AAm/DMZ/AA=47/47/6	47.5	120	40 (HP)	2.5	15.0	2.8	22	44	29	0.03
17	AAm/DME/AA=52/40/8	55.0	100	400 (FA)	2.5	17.0	4.0	15	57	29	0.02
18	AAm/DME/AA=30/50/20	61.0	50	90 (HP)	2.5	9.0	2.0	12	67	33	0.04
19	AAm=100	35.0	50	0	6.5	3.0	0.5	12	58	3725 <sup>*3</sup>	0.02
20	AA=100	35.0	50	0	7.5	5.0	0.8	12	56	1350 <sup>*3</sup>	0.11 <sup>*2</sup>
21	AAm/AA=94/6	25.0	60	0	7.0	3.0	0.5	13	56	3425 <sup>*3</sup>	0.06
22	AAm/AA=88/12	30.0	60	0	7.0	3.0	0.5	14	55	3700 <sup>*3</sup>	0.06
23	AAm/AA=70/30	35.0	50	0	7.0	3.0	0.6	15	52	3650 <sup>*3</sup>	0.06
24	AAm/AA=57/43	35.0	50	0	7.0	4.0	0.7	18	53	3550 <sup>*3</sup>	0.04
25	AAm/AA=10/90	35.0	45	0	7.0	4.0	0.8	15	48	1500 <sup>*3</sup>	0.03
26	AAm/AMPS=80/20	40.0	60	0	7.5	5.0	1.0	14	56	1800 <sup>*3</sup>	0.06
27	AAm/AMPS/AA=84/14/2	35.0	60	0	7.5	4.0	0.7	18	48	2300 <sup>*3</sup>	0.04

\*1: HP は次亜リン酸、FA は亜リン酸 \*2: AAm 以外の残存単量体 \*3: 1.0% η<sub>s</sub>

【0042】(比較例6~27)表5に示すように、水溶性単量体組成、濃度、光重合開始剤の量、水溶性単量体水溶液のpH、紫外線照射条件を変更し、水溶性重合体がアニオン系、ノニオン系の場合には、界面活性剤としてサニゾールB-50の代わりにNE560H(日本乳化剤(株)製)を使用した以外は、比較例1と同様に

水溶性重合体を製造し、乾燥粉末試料を得た。この試料の塩水中溶液粘度および残存アクリルアミド(RAAm)を測定した。その結果を表5に示す。

【0043】

【表5】

比較例	単量体組成 (%)	単量体濃度 (%)	光重合開始剤 (ppm)	連鎖移動剤 <sup>*1</sup> (ppm)	pH	1st 照射 (W/m <sup>2</sup> )	2nd 照射 (W/m <sup>2</sup> )	①p (分)	Tp (℃)	0.5% η <sub>s</sub> (mPa·s)	RAAm (%)
6	DMC=100	80.0	100	0	5.0	3.0	0.5	26	71	49	0.06 <sup>*2</sup>
7	DMZ=100	70.0	30	20 (HP)	3.5	17.0	1.0	35	54	22	0.08 <sup>*2</sup>
8	AAm/DME=10/90	65.0	20	100 (FA)	4.5	3.0	0.7	15	65	82	0.04
9	AAm/DME=20/80	60.0	20	185 (FA)	4.5	5.0	0.5	14	78	60	0.09
10	AAm/DMC/DME=20/10/70	68.5	100	45 (HP)	4.5	3.0	0.5	13	85	25	0.05
11	AAm/DME=27/73	68.5	35	400 (FA)	4.5	3.0	2.0	13	82	28	0.09
12	AAm/DME=35/65	66.0	35	64 (HP)	4.5	3.0	1.7	12	90	34	0.10
13	AAm/DME=60/40	56.0	40	340 (FA)	4.5	17.0	0.7	10	90	77	0.12
14	AAm/DME=93/7	36.0	100	17 (HP)	4.5	4.5	0.5	15	75	105	0.07
16	AAm/DPAC=75/25	35.0	100	30 (HP)	3.5	5.0	2.0	13	65	49	0.11
18	AAm/DMZ/AA=47/47/6	47.5	120	40 (HP)	2.5	15.0	2.8	26	70	26	0.05
17	AAm/DME/AA=52/40/8	55.0	100	400 (FA)	2.5	17.0	4.0	18	75	24	0.03
18	AAm/DME/AA=30/50/20	61.0	50	90 (HP)	2.5	9.0	2.0	15	82	27	0.08
19	AAm=100	35.0	50	0	6.5	3.0	0.5	15	75	3675 <sup>*3</sup>	0.06
20	AA=100	35.0	50	0	7.5	5.0	0.8	16	72	1200 <sup>*3</sup>	0.18 <sup>*2</sup>
21	AAm/AA=94/6	25.0	60	0	7.0	3.0	0.5	16	72	3250 <sup>*3</sup>	0.09
22	AAm/AA=88/12	30.0	60	0	7.0	3.0	0.5	18	70	3520 <sup>*3</sup>	0.12
23	AAm/AA=70/30	35.0	50	0	7.0	3.0	0.6	19	63	3600 <sup>*3</sup>	0.11
24	AAm/AA=57/43	35.0	50	0	7.0	4.0	0.7	21	65	3425 <sup>*3</sup>	0.07
25	AAm/AA=10/90	35.0	45	0	7.0	4.0	0.8	19	64	1380 <sup>*3</sup>	0.05
26	AAm/AMPS=80/20	40.0	60	0	7.5	5.0	1.0	16	73	1550 <sup>*3</sup>	0.08
27	AAm/AMPS/AA=84/14/2	35.0	60	0	7.5	4.0	0.7	22	63	2160 <sup>*3</sup>	0.10

\*1: HP は次亜リン酸、FA は亜リン酸 \*2: AAm 以外の残存単量体 \*3: 1.0% η<sub>s</sub>

【0044】これらの結果から、本発明の水溶性重合体の製造方法を用いることによって、分子量が高く、残存する水溶性単量体が少なく、分子量のムラが少ない水溶性単量体が得られることがわかる。また、水溶性単量体の濃度を上げることができ、重合時間も短縮されていることがわかる。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水溶性重合体の製造方法にあつては、容器の底部を水冷方式または空冷方式で冷却すると同時に、光透過性フィルムの上を空冷方式で冷却することにより、冷却効率が飛躍的に向上するので、水溶性重合体の生産性および品質を向

上させるといった優れた効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例に使用される製造装置の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1…容器、5…水溶性単量体水溶液、6…光透過性フィルム、7…蛍光ケミカルランプ、8…噴水ノズル、9…エアノズル

【図1】

